



TITLE:

BHC各異性体及び近縁化合物の構造とアルカリに依る脱塩酸反応に就いてII(ポーラログラフ法に依る農薬の研究V.)

AUTHOR(S):

中島, 稔; 大久保, 達雄; 勝村, 安行

CITATION:

中島, 稔 ...[et al]. BHC各異性体及び近縁化合物の構造とアルカリに依る脱塩酸反応に就いてII(ポーラログラフ法に依る農薬の研究V.). 防虫科学 1950, 15(2): 97-109

ISSUE DATE:

1950-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156603>

RIGHT:

及び処理時期と栽培管理法との関係等に就いては、今後更に研究する必要がある。

V. 引用文献

荒井正雄 (1950) 2,4-Dによる水田除草の理論と方法 (1). 農業及園藝, 25

Offord H.R. (1940) Effective Control of Ribes With 2,4-D and 2,4,5-T. Agricultural Chemicals, 4

井上肇, 岩本利 (1949) 殺草剤 2,4-D とその應用. 育種と農藝, 4

笠原安夫 (1948) 新除草剤 2,4-D に就いて. 農業及園藝, 23

笠原安夫 (1949) 2,4-D に依る 耕地雑草の防除試験 (第1報). 農学研究, 38

笠原安夫 (1949) 2,4-D に依る 耕地雑草の防除試験 (第2報). 農学研究, 38

農林省農事試験場西ヶ原本場 (1949) 2,4-D に依る水田雑草防除試験成績. (プリント)

山田登, 村田吉男 (1950) 2,4-D の作用機構に関する研究. 農業及園藝, 25

八柳三郎, 目黒猛夫, 高野久 (1949) 2,4-D の除草効果. 農業及園藝, 24

Résumé

1. A preliminary study controlling weeds on paddy field by means of 2,4,5-T was made. This chemical, which was produced by the matters other than γ isomer contained in the insecticide BHC,

was composed in the Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University.

2. In the plot in which 50gr. of 2,4,5-T were applied per tan (990m²) after cultivating and weeding instrumentally twice, about the same weed controlling effect was observed compared with the ordinary plot that was cultivated and weeded twice instrumentally and moreover weeded twice by hand. Japanese barnyard millet (*Panicum Crusgalli* L., var. *submuticum* Mey.), however, survives in plots treated with 2,4,5-T as well as in those treated by 2,4-D.

3. Applying 50gr. of 2,4,5-T per tan, chemical injury is hardly observed the growth being normal.

4. The yields of plots treated with 2,4,5-T are less than those of the ordinary plot weeded by the manner cited above, but not less than those of plots treated with 2,4-D.

5. As in the case treating with 2,4-D, it is requested to cultivate and weed with instrument prior to applying 2,4,5-T.

6. The growth and yield in treated plots and the optimum quantity of chemicals to be applied to the field, must be studied further in connection with the techniques of growing rice plants.

The Alkaline Dehydrochlorination and the Structures of the Benzene Hexachloride Isomers and their Related Compounds II. (Studies on the Agricultural Chemicals by the Polarographic Method V.) Minoru NAKAZIMA, Tatuo OKUBO and Yasuyuki KATUMURA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 31, 1959 *Botyu-Kagaku* 15, 97, 1950 (with English résumé 103)

18. BHC 各異性体及び近縁化合物の構造とアルカリに依る脱塩酸反応に就いて II.

(ポーラログラフ法に依る農薬の研究 V.)⁽¹⁾ 中島稔, 大久保達雄, 勝利安行 (京都大学 農薬化学研究室) 25. 5. 31 受附

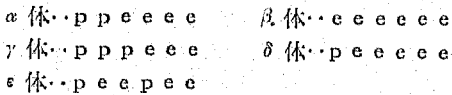
私達は前報に於て BHC 各異性体のアルカリに依る脱塩酸反応をポーラログラフ法を利用して研究し BHC の γ 体及び δ 体を緩和な條件で脱塩酸反応を行うと共に 1 分子の塩酸を脱離して γ - 及び δ -penta-chlorocyclohexene ($C_6H_5Cl_5$) を生成する事を証明し α -heptachlorocyclohexane から同様に 1 分子の塩酸が脱離した α -hexachlorocyclohexene ($C_6H_4Cl_6$) を単離確認した。

本報に於てはこの脱塩酸反応を更に詳細に研究して得た実験結果から BHC 各異性体及び近縁化合物の構

造を確定し又之等化合物の構造と脱塩酸反応並に還元反応との間に明確な規則性の存在する事が判明したので報告する。

BHC 各異性体の構造に就ては β 体のみが可成前から Dickinson⁽²⁾ に依り X線解析法で又 Hassel⁽³⁾ に依り電子線廻折法で研究され 6 個の鹽素原子は全て炭素と e (equatorial) 結合した対稱構造を有する事が証明された。その他の異性体の構造は不明であつたが最初 Slade⁽⁴⁾ は理論上可能である 16 個の構造の中で安定と思われる 5 個の構造を選び主として生理学的考察から

各異性体の構造を推定し又 Kauer⁽⁵⁾ Daasch⁽⁶⁾ 等も X線解析法及び赤外線吸収スペクトル法に依る研究から各異性体の構造を論じ ϵ 体は舟型構造を有すると推論したが、何れも確実な実験的証明は無かつた。其後 Bijvoet⁽⁷⁾ 等は X線解析法に依り γ 体及び δ 体の構造は夫々 $\epsilon\epsilon\epsilon p p p$ 及び $p\epsilon\epsilon\epsilon\epsilon\epsilon$ であると報告し、又 Hassel⁽⁸⁾ 等は各異性体の気相状態に於ける電子線解析の研究から次の如き構造であると報告した。



この様な物理化学的な方法は BHC の如き多原子分子に於てはその構造を確定するには非常な困難が予想されるので、之を有機化学的に構造決定せんとする研究も盛んに行われれば $\text{van der Linden}^{(9)}$ は BHC 各異性体の脱塩酸反応を研究し又 α, β, γ 各異性体の鹽素化を行い α 体から nonachlorocyclohexane (mp 95~93°) を単離し又 β 体からは β -p-octachlorocyclohexane (mp 260~262°) と上記の nonachlorocyclohexane とを単離し β -p-octachlorocyclohexane の構造は (III) であると報告した。(Fig 1 参照) 最近 Cristol⁽¹⁰⁾ は α, γ, δ 体を夫々 brucine と反応さし巧に光学活性の α 体を分離した事は α 体がラセミ体である事を証明したものである。又大岩⁽¹¹⁾ 等は BHC 各異性体及びその近縁化合物の鹽素化を詳細に研究し BHC の α, β, δ 各異性体及び α -heptachlorocyclohexane から o-octachlorocyclohexane (mp 148~149°) を又 β, δ, ϵ 各異性体及び α -heptachlorocyclohexane から先の β -p-octachlorocyclohexane (mp 260~262°) を単離し之等化合物の構造に就て報告した。

私達は前報で報告した如く BHC の γ 体及び δ 体をアルカリに依り 1 分子脱塩酸して夫々 γ - 及び δ -

pentachlorocyclohexene を得たが β 体は全然反應せず又 α 体及び ϵ 体は分解するが中間分解物を單離する事は出來ず直に trichlobenzene に迄分解する様である。(後述)

δ -BHC 系列の反応

δ -BHC を 1 分子脱塩酸して得た δ -Penta* を四鹽化炭素に溶解し、日光直射下で鹽素化すると、多量の γ -Hepta (mp 85~86°) と少量の β -p-Octa (mp 260~262°) を得た。そこで反應時間を短縮すると β -p-Octa は得られずに極少量の α -Hepta (mp 153~154°) と、 γ -Hepta と未反應の δ -Penta の混合物とを得た。又反應時間を長くすると β -p-Octa 以外に o-Octa も得た。そこで α -Hepta、及び γ -Hepta を夫々四鹽化炭素に溶解して鹽素化してみると α -Hepta からは極めて容易に β -p-Octa が生成し γ -Hepta からは o-Octa が生成した。以上の実験に依り δ -Penta を鹽素化した場合少量の α -Hepta と多量の γ -Hepta とが生成し之が更に鹽素化されて β -p-Octa と o-Octa とが生成する事が証明出來た。

次に α -Hepta は前報で報告した如く容易に 1 分子の鹽酸が脱離して α -Hexa を生成するがこの α -Hexa を四鹽化炭素に溶解して鹽素化すると好收量で o-Octa (mp 148~149°) を得た。この o-Octa は o-dichlorobenzene を鹽素化して合成したものと同一物質であり又大岩等の報告した如くに BHC の β 体を鹽素化するとこの o-Octa と β -p-Octa とが得られるから o-Octa は次の如き構造(II)を有すると考えられる。又 β -p-Octa は Linden の報告した如く p-dichlorobenzene を鹽素化して合成したものと同一物質であり(III)の構造を有する。

今 penta- 及び hexachlorocyclohexene は略平面に近い構造を有するものが安定であると考えたと o-Octa の構造が(II)であれば当然 α -Hexa は (VIII) の構造を有する筈であり、又 α -Hexa は α -Hepta から 1 分

子の HCl が脱離して出來たのであるから α -Hepta の構造は (VI) となる。又 α -Hepta は δ -Penta の鹽素化に依り生成したものであるから α -Hepta より 2 原子の鹽素が少い δ -Penta の構造は (V) である。 δ -Penta が (V) の構造を有する時之を鹽素化すれば C_2 に結合する鹽素は Cl_{2p} 丈であるが C_1 に結合する鹽素は Cl_{1e} と Cl_{1p} の二つの場合が考えられる。實際 δ -Penta を鹽素化すると上述の如くに α -Hepta と γ -Hepta とが生成

(A) δ -Penta の鹽素化に依り生成したものであるから α -Hepta より 2 原子の鹽素が少い δ -Penta の構造は (V) である。 δ -Penta が (V) の構造を有する時之を鹽素化すれば C_2 に結合する鹽素は Cl_{2p} 丈であるが C_1 に結合する鹽素は Cl_{1e} と Cl_{1p} の二つの場合が考えられる。實際 δ -Penta を鹽素化すると上述の如くに α -Hepta と γ -Hepta とが生成

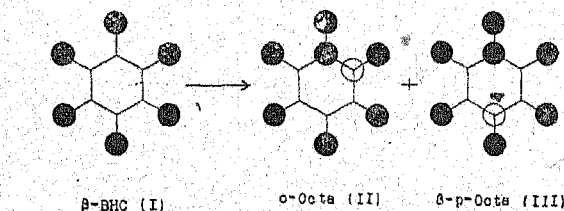
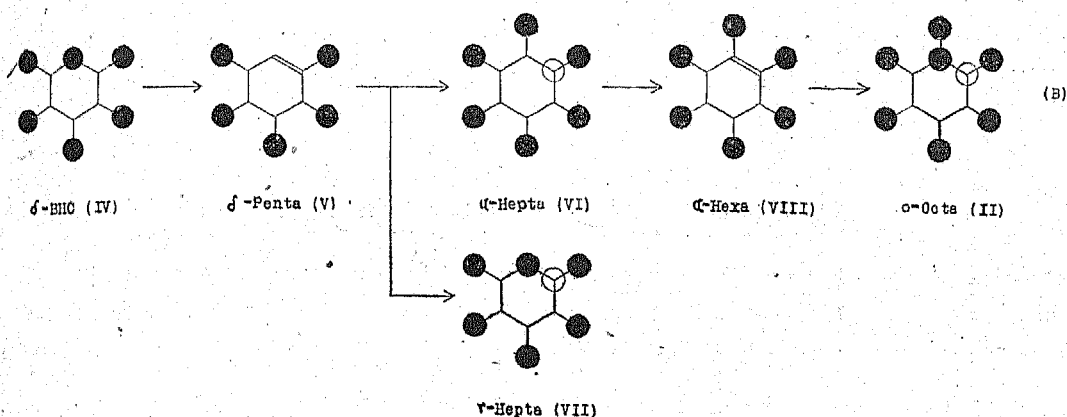


Fig. 1 The chlorination of β -BHC

Hexagon means cyclohexane ring (chair form)
 ● — Cl atom at the equatorial position and the forward polar position.
 ○ — Cl atom at the backward polar position.
 Cl_{1p} — Cl atom at the polar position of C_1
 Cl_{3e} — Cl atom at the equatorial position of C_3

* pentachlorocyclohexene Penta
 hexachlorocyclohexene Hexa
 heptachlorocyclohexane Hepta
 octachlorocyclohexane Octa

Fig. 2 The reactions of δ -BHC and its related compounds.

し、 α -Hepta の構造は (VI) であるから γ -Hepta の構造は (VII) となる。 α -及び γ -Hepta が夫々 (VI), (VII) の構造を有するから之を強く鹽素化すると β -p-Octa (III) 及び o-Octa (II) が生成する事実はよく説明出来る。かくして δ -Penta の構造が (V) であると δ -BHC の構造は (IV) となる。その理由は δ -Penta の二重結合に HCl が結合して居た δ -BHC を考えると水素は当然 C_2 に結合して居り C_1 に結合して居た鹽素は $Cl_{1\beta}$ か $Cl_{1\gamma}$ の何れかである。前者の場合は β -BHC の構造 (I) となるから後者の場合即ち (IV) の構造が δ -BHC である。以上の如くにして δ -BHC を 1 分子脱鹽酸して δ -Penta を合成し之を鹽素化して α -Hepta と γ -Hepta を合成し更に α -Hepta を 1 分子脱鹽酸して α -Hexa を得之を再び鹽素化して o-Octa を合成した一連の反應は反應式 (B) に依り明確に示す事が出来る。猶 γ -Hepta はアルカリに依り中間分解物の Hexa を作らず直に tetrachlorobenzene になる。

考 察

アルカリに依る脱鹽酸反應は有機化学に於て屢々行う重要な反應であるので今迄に多くの研究者に依り詳細に研究された。假えば Hückel⁽¹²⁾ は 1-menthyl chloride 及びその類似化合物に対する Na-alcoholat の反應を研究し 1-menthyl chloride を脱鹽酸すると 4₂-menthene のみが生成し 4₃-menthene の生成が認められないのは 1-menthyl chloride の C_3 にある鹽素と C_2 の水素が trans 型に又 C_4 の水素は cis 型に結合して居り trans 型に脱鹽酸する方が cis 型よりも容易であるため 4₂-menthene のみが生成されると推論した。又 Cristol⁽¹⁰⁾ は BHC 異性体中で α , γ , δ の各異性体は何れもアルカリに依り容易に脱鹽酸するが、 β 体のみは安定である事は脱鹽酸反應は隣接炭素原子に結合する鹽素と水素が trans 型である方が cis 型よりも容易に脱鹽酸するので trans 型の鹽素と水素を

全く有せぬ β 体はアルカリに安定であり、他の異性体は何れも少くも 1 組又はそれ以上の trans 型の鹽素と水素を有するため容易に脱鹽酸すると推論した。

この様に両氏ともアルカリに依る脱鹽酸は trans 脱離 (trans elimination) である事を述べて居るが、之に対する実験的な証明は無かつたが私達が BHC に就いて行つた實驗をこの見地から考察すると誠に興味深い。即ち δ -BHC 及び α -Hepta から 1 分子の鹽酸が脱離して δ -Penta 及び α -Hexa を生成する場合何れの場合でも必ず隣接炭素原子に trans 型に結合する鹽素と水素とが脱鹽酸 即ち trans 脱離をして居る事実を極めて明確に証明出来るのである。更に私達は γ -BHC 系列に就ても次に述べる如く δ -BHC 系列と全く同様な反應が起る事を実験した。

脱鹽酸反應の機構に就いて種々な説があるが私達は後述する如く BHC 及び近縁化合物の構造と脱鹽酸反應との間に明確な規則性の存在する事を見出したので、この事実に重点を置いて脱鹽酸反應の機構を考察した。

アルカリに依る脱鹽酸反應の化学的推進力 (chemical driving force) は炭素に対する OH^- の遊離電子対の求核性 (nucleus-seeking tendency) であると考えられる。⁽¹³⁾ 即ち脱鹽酸反應速度は主として OH^- が炭素に接近する難易に依り定まると考える事が出来る。一例として δ -BHC の脱鹽酸反應を考察すると OH^- は Hückel の指摘した如くに鹽素の存在する方向から炭素に近附くと静電的反撥力を受けるから OH^- が炭素に近附く方向は cyclohexane 環に垂直な方向に限定される。又この場合の OH^- に依る鹽素の脱離は求核置換反應 (nucleophilic displacement reaction) で Walden 轉位を伴う⁽¹³⁾と考えられるから δ -BHC の場合は OH^- に依り脱離し得る鹽素は $Cl_{1\beta}$ 丈であり OH^- は $Cl_{1\gamma}$ と反対の方向から C_1 に近附くがこの際 Cristol の云う如く C_2 のプロトン分裂が先に起るの

か或は OH^- が C_1 を攻撃して Walden 轉位を起し Cl^- が脱離すると同時にプロトンが分裂して二重結合が生ずるのか何れが先であるのか判明しない。恐らくこの反応は殆んど同時に起ると思われるが私達は後の場合即 OH^- の C_1 に対する求核性を重視し度い。

更に δ -BHC 系列の反應に於いて重要と考えられる事は δ -Penta 及び α -Hexa を鹽素化した場合主として trans 型に鹽素が附加された γ -Hepta 及び α -Octa が生成した事實である。又前者の場合では強い條件の下で鹽素化した場合には cis 型に鹽素の附加した α -Hepta が遙く少量生成する。今迄に二重結合にハロゲンが附加する反應に就ても多くの研究報告があり、ハロゲンは主として trans 型に附加する事が報告されて居るが Penta や Hexa の場合の如く cyclohexene 環の二重結合に対する鹽素の附加が同じく trans 型に起る事は注目すべき事と思われる。

γ -BHC 系列の反応

上述の如くにして δ -BHC 及びその近縁化合物の構造は確定した。 α -BHC は先に述べた Cristol の実験に依りラセミ体である事が証明され又大岩等の報告の如くに鹽素化に依り α -Octa が生成する事よりその構造は (IX) であると思われる。又 ϵ -BHC も双極子能率が 0 である事⁽¹⁴⁾及び鹽素化に依り β -p-Octa が生成される事から考えてその構造は (X) であると思われる。

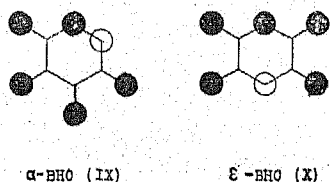


Fig. 3 The structures of α -BHC and ϵ -BHC

従つて γ -BHC の構造としては上記の異性体以外の構造でアルカリに依り 1 分子脱鹽酸(trans 脱離)して γ -Penta を生成する事(後述)、双極子能率、ラセミ体でない等の事實を考えればその構造は (XI) か (XI') の何れかであると思われる。但この場合 cyclohexene 環の反轉は可能であると仮定して居る。(参照 15, 114)

γ -BHC を 1 分子脱鹽酸して得た γ -Penta を四鹽化炭素に溶解して日光直射下で鹽素化を行つと δ -Penta の時と同様に二種類の Hepta の新異性体を得た。即ち緩和な條件の下で鹽素化すると主として bp $154 \pm 156^\circ/5\text{mm}$ の粘稠な液体が得られ、強く鹽素化した場合にはこの液体の他に mp $139 \sim 140^\circ$ の結晶を得た。而して前者の液体はその

まゝでは仲々結晶せぬが、分別クロマトグラフ法⁽¹⁵⁾に依り少量の混在する後者の結晶を除くと初めて結晶した。mp $55 \sim 56^\circ$ 之等兩物質の鹽素の定量値は $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ に一致し、共に Hepta の新異性体と考えられるので mp $139 \sim 140^\circ$ の結晶を δ -heptachlorocyclohexane (δ -Hepta), mp $55 \sim 60^\circ$ の結晶を ϵ -heptachlorocyclohexane (ϵ -Hepta) と呼ぶ事にする。而して cyclohexene 環に対する鹽素の附加反應は上述の δ -Penta と同様と考え得るから緩和な條件で多量に生成する ϵ -Hepta は γ -Penta の二重結合に鹽素が trans 型に附加して生成したものであり、 δ -Hepta は cis 型に附加したものと考える事が出来るが、この際 δ -Hepta (cis 型附加) の生成量は反應條件に依り可成増加する事は δ -Penta の場合と異なる。この様に二重結合への鹽素の附加反應に分子構造並に反應條件が著しい影響を與える事實は注目すべき事である。

γ -BHC の構造を (XI) 又は (XI') とすると以上の反應は (C) 式又は (D) 式で表わされ γ -Penta, δ -Hepta, ϵ -Hepta の構造は夫々 (XII), (XIII), (XIV) 又は (XII'), (XIII'), (XIV') となる。(猶 (XI') を脱鹽酸した場合 (XII') 及び (XII'') の二つの場合が考えられるが (XII'') を鹽素化すると γ -Hepta が生成する事に

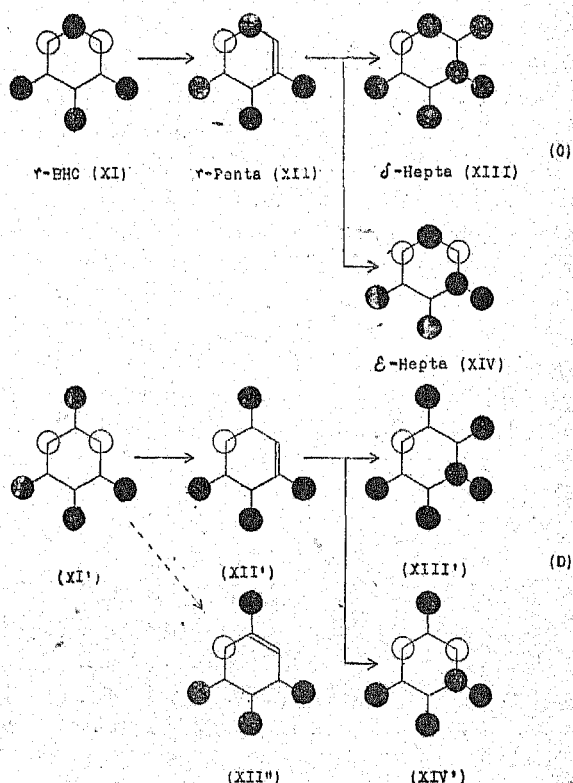


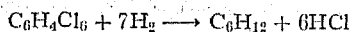
Fig. 4 The reactions of γ -BHC and its related compounds. (†)

* 京大化学研究所武居研究室の大岩氏に実験して戴いた。此所に厚く感謝の意を表する。

なるので(XII')は不合理となる。)

現 δ -Hepta の構造が (XIII) 又は (XIII') とすればその双極子能率を大略計算すると (XIII') は α -Hepta や γ -Hepta と略同様(1.19D; 1.35D)⁽¹⁶⁾ であり (XIII) はその約2倍となる。そこで δ -Hepta (mp 139~140°) の双極子能率を実測した所 2.20D の値を得て(XIII) の理論値と一致したので δ -Hepta の構造は (XIII) と考えられ、従つて γ -Penta, γ -BHC の構造は夫々 (XII), (XI) となる。又後述する如く γ -BHC の脱塩酸速度及び中間分解物の γ -Penta が安定である事等から考えても γ -BHC の構造は (XI) の方が妥当である。

次に δ -Hepta はアルカリには極めて不安定な化合物で α -Hepta と同様に 1 分子の塩酸が脱離 (trans 脱離) して β -Hexa (mp 126~127°) を生成する。この β -Hexa は α -Hexa と全く同様に PtO_2 を触媒として接触還元すると丁度 7 mol の水素を吸収し還元終了後触媒を濾した濾液を $n/20$ NaOH で滴定すると丁度 6mol の塩酸の生成を示した。



次にこの β -Hexa を四塩化炭素に溶解して日光直射下で塩素化した所収量は稍悪いが mp 100~101° の結晶を得た。所がこの結晶は予想に反して Octa ではなく、その塩素の定量値は $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ に一致し又 α -Hexa, β -Hexa と全く同様に PtO_2 を触媒として接触還元すると上式に示す如く丁度 7 mol の水素を吸収しその濾液を $n/20$ -NaOH で滴定すると丁度 6 mol の塩酸の生成を示した。又 β -Hexa (mp 126~127°) と混

融すると明に融点降下を示すので mp 100~101° の結晶は hexachlorocyclohexene の新異性体と考えられるので之を γ -Hexa と呼ぶ。 δ -Hepta から 1 分子脱塩酸して生成した β -Hexa の構造は (XV) か (XVI) の何れかと考えられ、若し γ -Hexa が二重結合の轉位に依り生成したものと仮定すれば γ -Hexa の構造も (XV) か (XVI) の何れかと思われる。之等の問題に就ては更に詳細に研究して報告する。(参照 15, 114)

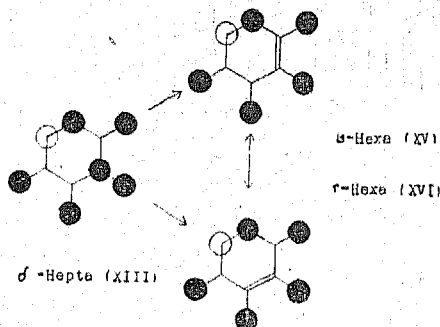
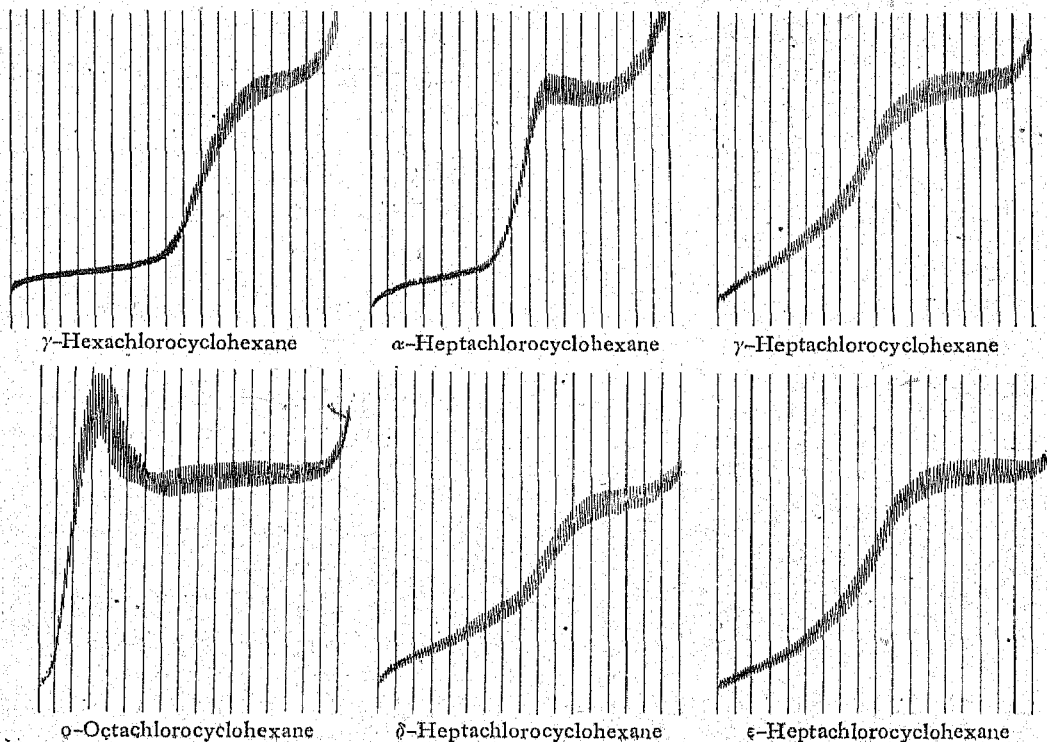


Fig. 5 The reactions of γ -BHC and its related compounds. (2)

以上の如く δ -BHC 系列の反応と γ -BHC 系列の反応は略々同一の過程を取り又その各化合物のポーログラムを第6図に示すと何れも互に極めてよく近似して居る。そこで今迄に得た実験結果をもとにして構造と還元反応及び脱塩酸反応との間の関係を考察して見ると何れの場合にも両者の間に明確な規則性の存在する事が判明した。



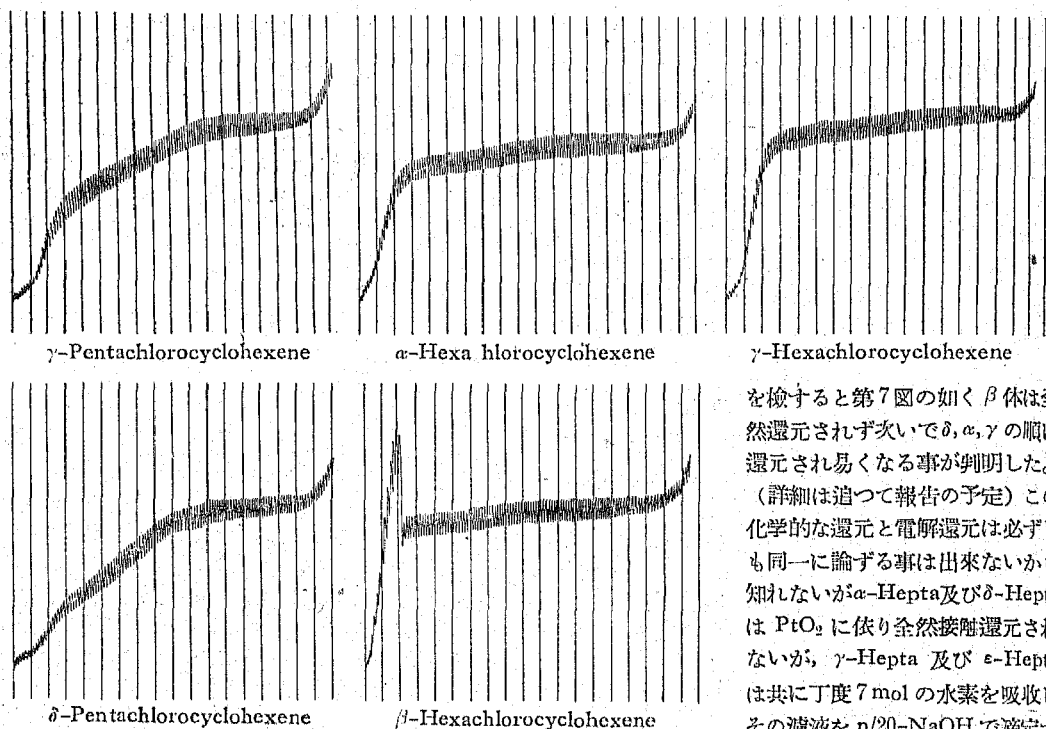


Fig. 6 The polarograms of BHC and its related compounds.
Electrolyte solution : $n/10$ $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Kolthoff's buffer
solution ($\text{pH}=7.0$) + 40% Dioxane

Temp. : $25^\circ \pm 1^\circ$ Conc. : 4×10^{-4} mol

構造と還元反応の間に存在する規則性

BHC 及びその近縁化合物をその還元波の半波電位の位置から大別すると第1表の如くに4群に分類する事が出来る。そして半波電位が正の側に移行するに従つてその化合物は還元され易いのであるからI群からIV群になるにつれて還元され易い事になる。I群に属する化合物は $0\text{V} \sim -2.0\text{V}$ 間で還元波を示さないのでも還元され難いのであるが、之に属するBHCの α 、 β 、 δ 各異性体及びII群の γ 体を化学的にその還元性

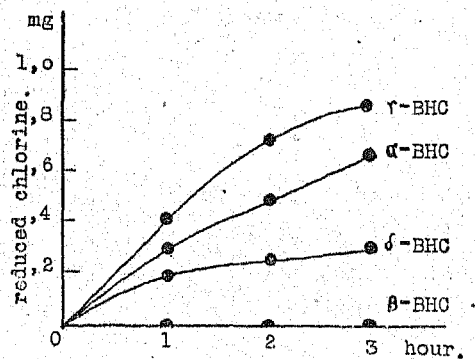


Fig. 7 The reduction velocity of BHC isomers.
Temp. : $30^\circ \pm 1^\circ$ Conc. : 2×10^{-3} mol

を検すると第7図の如く β 体は全然還元されず次いで δ 、 α 、 γ の順に還元され易くなる事が判明した。

(詳細は追つて報告の予定) この化学的な還元と電解還元は必ずしも同一に論ずる事は出来ないかも知れないが α -Hepta及び δ -Heptaは PtO_2 に依り全然接触還元されないが、 γ -Hepta及び ϵ -Heptaは共に丁度7molの水素を吸収しその濾液を $n/20$ -NaOHで滴定すると丁度7molのHClの生成を示す事はそのポーラログラム(第6図)と比較して見ると電解還元と接触還元とが密接な関係がある事を暗示するものである。

そこでこの還元され易くなる順に従つて第1表の如くその構造式を並べた。この際構造の半分即ち C_3 、 C_4 、 C_5 に結合する塩素を無視し C_1 の隣接炭素 C_2 、 C_6 の塩素の作用に就いてのみ論じたのは α -Heptaと δ -Hepta及び γ -Heptaと ϵ -Heptaの例に見られる如く C_3 、 C_4 、 C_5 に結合する塩素が $e e e$ であつても又 $e p p$ であつてもその半波電位は余り変化せず、従つて還元反応に余り作用を及ぼさないためである。但 β -p-Octaのみは分子構造が全く対称であるためこの例外である。

第1表に掲げた実験結果から構造と還元反応の間に次の如き規則性が存在する事が判明した。

(1) 還元される化合物の塩素は少くも1個はp位置に存在する。仮えば塩素が全てe位置にある β -BHCは全然還元されないが、塩素を1個だけp位置に有する δ -BHCは還元される。

(2) 隣接炭素原子に結合する塩素の位置がeからpになると還元され易くなる。仮えば δ -BHCの Cl_{2e} が Cl_{2p} となつたと考えられる α -BHCは δ -BHCよりも還元され易く、更にもう1個の Cl_{6e} が Cl_{6p} になつたと考えられる γ -BHCは α -BHCよりも更に一層

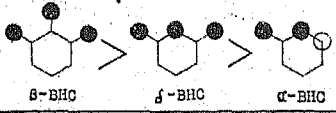

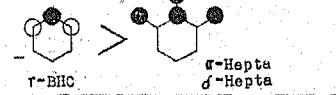

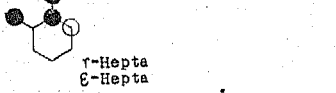


	Polarograms	Structures
I	Non-electro reduction	
II		
III		
IV		

Table 1 The regularities between the structures and the reduction of BHC isomers and their related compounds.

還元され易く又之から 0.V ~ -2.0V 間で電解還元されて還元波を示す様になる。この事は Hepta の異性体に就いても同様である。

(3) 同一炭素原子に2個の塩素が結合する時はその塩素 (Cl_2) は非常に還元され易くなる。例えば δ -BHC の C_1 に Cl_2 が結合したと考えられる α -Hepta は γ -BHC よりも僅ではあるがその半波電位は正の側に存在し従つて還元され易い。 δ -Hepta も同様である。

猶 Penta 及び Hexa の各異性体は何れも極めて還元され易く、之は cyclohexene 環に存在する二重結合のためと考えられる。

BHC 各異性体及び近縁化合物の構造と還元反応の間に以上の如き規則性が存在する事はとりもなおさず之等化合物の還元は先づ1個の塩素 (Cl_1) から始まりこの最初の還元反応段階が rate-determining step である事を意味する。

構造と脱塩酸反応の間に存在する規則性

上述した如くに BHC 及び近縁化合物の脱塩酸反応は trans 脱離であるが之等化合物のアルカリに対する安定度は夫々異り、又1分子脱塩酸した中間分解物が単離出来るものと出来ないものがある。先づアルカリに対する安定度の順に之等化合物を並べてその構造との関係を見ると第2表に示す如くなる。

第2表に掲げた実験結果から構造と脱塩酸反応との間に次の如き規則性の存在する事が判明した。

(1) 脱塩酸反応は隣接せる2個の炭素原子に trans 型に結合する塩素と水素の間に起る。

(2) 隣接炭素原子に結合する塩素の位置が e から p

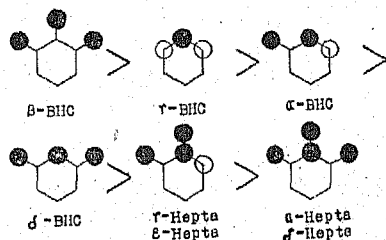


Table 2 The regularities between the structures and the dehydrochlorination of BHC isomers and their related compounds.

になると脱塩酸され難くなる。例えば還元反応の場合の如く BHC の α, γ, δ 体に就いて検討すると γ, α, δ の順に脱塩酸され易く還元反応の場合と全く逆である。之は脱塩酸反応の機構に就いて述べた如く OH^- が炭素に近附く際隣接炭素原子に結合する塩素が p 位置にある場合は OH^- の接近を妨げるため脱塩酸され難くなるものと考えられる。

(3) 同一炭素原子に2個の塩素が結合する時はその塩素 (Cl_2) は非常に脱塩酸され易くなる。例えば還元反応の場合と全く同様に α -Hepta 及び δ -Hepta はアルカリに対して極めて不安定であり $\text{pH}=8$ 位で已に脱塩酸される。之は同一炭素原子に結合する2個の塩素原子間に大なる反発力が存するためと思われる。

次にアルカリに依り脱塩酸した際中間分解物が単離出来るか否かは中間分解物が原物質よりもアルカリに対して安定であるか否かに依り定まる。BHC 各異性体中で Penta の単離出来るのは γ 体と δ 体であり、 α 体及び ϵ 体は何れも trichlorobenzene に迄分解する様である。今之等各異性体から1分子脱塩酸 (trans 脱離) したものの構造を考えると第8図の如くなる。而して BHC 各異性体のアルカリに対する安定性は

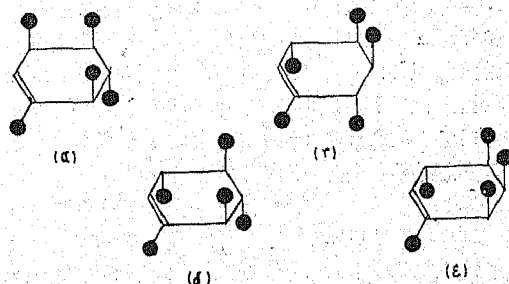


Fig. 8 The structures of pentachlorocyclohexenes. $\beta > \epsilon > \gamma > \alpha > \delta$ の順であるので α 体及び ϵ 体から中間分解物が単離出来ないのは主としてその Penta の構造がアルカリに対して不安定のためと考えられる。即ち第8図から分る様に cyclohexene 環に対して同一方向に3個の塩素原子の存在する構造は不安定と考

えられる。又 α -、及び δ -Hepta からは 1 分子脱塩酸した Hexa が単離出来るが γ -Hepta からは単離出来ないのは之と同様な理由に依るものと思われる。

実 験

β -BHC の塩素化

β -BHC (mp 303°) 1g を約 500cc の四塩化炭素に溶解後水冷し攪拌し乍ら日光直射下に約 10 時間塩素化を行う。四塩化炭素を減圧で回収し残留物に酒精を加え分別結晶を行う。(1) mp 280~300°... 0.1g (2) mp 250~280°... 0.35g, (3) mp 130~150°... 0.23g を得た。区分(1)は未反応の β -BHC で、区分(2)は CHCl_3 で再結すると mp 250~260° を示し p-dichlorobenzene を塩素化して得た β -p-octachlorocyclohexane (mp 259~260°) と混融しても融点降下を示さない。又区分(3)は酒精で再結すると mp 146~148° を示し o-dichlorobenzene を塩素化して得た o-octachlorocyclohexane (mp 148~149°) と混融しても融点降下を示さない。

δ -Penta の塩素化 (1)

δ -Penta (mp 68~69°) 1g に予め塩素を飽和した四塩化炭素 5 cc を加え時々冷却し乍ら日光直射下で約 10 分間反応させた後直に少し残留せる塩素を追い出し四塩化炭素を回収すると粗結晶 1g を得た。之を酒精で分別結晶すると (1) mp 60~120°... 0.26g, (2) mp 45~70°... 0.68g を得た。区分(1)を CHCl_3 で再結すると mp 140~145° の結晶 0.06g を得、之を更に酒精で再結すると mp 140~151° となり、之を α -Hepta (mp 153~154°) と混融しても融点降下を示さない。

α -Hepta (mp 149~151°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 AgNO_3 (cc)	Cl(%)
2.660	5.706	76.06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$... 76.34		

δ -Penta の塩素化 (2)

δ -Penta 1g に予め塩素を飽和した四塩化炭素 5 cc を加え常温で日光直射下で約 1 時間反応させた後四塩化炭素を回収すると粗結晶 1.06g を得た。之を酒精で再結すると酒精難溶の mp 230~250° の結晶 0.21g を得、又濾液から酒精を回収すると mp 78~81° の結晶 0.52g を得た。前者を更に酒精で再結すると mp 256~258° を示し先の β -p-Octa (mp 259~260°) と混融しても融点降下を示さなかつた。又後者を更に酒精で再結すると mp 84~8° となり之は monochlorobenzene から合成した γ -Hepta (mp 85~86°) と混融しても融点降下を示さない。

γ -Hepta (mp 84~85°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 AgNO_3 (cc)	Cl(%)
3.120	6.726	76.44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$... 76.34		

δ -Penta の塩素化 (3)

δ -Penta 2g を四塩化炭素 80cc に溶解し日光直射下で水冷し攪拌し乍ら塩素を約 4 時間通ずる。四塩化炭素を減圧で回収すると粗結晶 2.6g を得、之を酒精で再結すると酒精難溶の mp 242~245° の結晶 0.27g を得、又濾液からは mp 50~130° の結晶 2g を得た。前者を更に酒精で再結すると mp 259~260° となり β -p-Octa (mp 259~260°) と混融しても融点降下を示さない。又後者を酒精で数回再結すると mp 138~140° の結晶 0.05g を得、之を o-Octa (mp 148~149°) と混融すると mp 145~147° を示し o-Octa と思われる。他の大部分の結晶は融点が時々一定せず mp 60~100° を示し主として γ -Hepta と思われる。

α -Hexa の塩素化

α -Hexa (mp 147~148°) 1g を四塩化炭素 120cc に溶解し水冷攪拌し乍ら日光直射下で約 30 分間塩素を通ずる。反応液中の過剰の塩素を追った後減圧で四塩化炭素を回収して得た粗結晶に少量の酒精を加えて濾過する。mp 145~146° の結晶 0.72g (理論収量の 55%) を得た。之を更に酒精で再結すると mp 147~148° となり、之を o-Octa (mp 148~149°) と混融しても融点降下を示さない。

o-Octa (mp 147~148°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 AgNO_3 (cc)	Cl(%)
2.855	6.337	78.70
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$... 78.85		

α -Hepta の塩素化

α -Hepta (mp 153~154°) 1g を四塩化炭素 80cc に溶解し日光直射下で水冷攪拌し乍ら塩素を 30 分間通ずる。四塩化炭素を回収して得た結晶を酒精で再結すると酒精難溶の mp 220~240° の結晶 0.12g を得た。之を更に再結すると mp 254~256° となり β -p-Octa (mp 259~260°) と混融しても融点降下を示さない。又濾液からは mp 149~150° の未反応の α -Hepta 0.54g を得た。

γ -Hepta の塩素化

γ -Hepta (mp 85~86°) 0.5g に予め塩素を飽和した四塩化炭素 5cc を加え日光直射下で約 2 時間放置する。減圧で四塩化炭素を回収後酒精を加えて放置すると mp 70~100° の粗結晶 0.18g を得た。之を酒精で回数再結すると mp 145~146° となり o-Octa (mp 148~149°) と混融しても融点降下を示さない。

γ -Penta の塩素化 (1)

γ -Penta (bp 123~124°/11mm) 2.2g を四塩化炭素 50cc に溶解し日光直射下で水冷攪拌し乍ら塩素を 1 時間通じた後四塩化炭素を減圧で回収し、残留物に少量の酒精を加え氷冷すると結晶が析出するので之を濾

別する。mp 127~132° 収量 0.66g(理論収量の23%)
之を酒精で数回再結すると mp 139~140° となる。又
濾液から酒精を回収して得た油狀物を減圧蒸溜すると
bp 152~154°/5 mmの液体 1.4g を得た。(理論収量の
50%) 之を分別クロマトグラフ法で精製すると結晶す
る。iso-propanol で再結すると mp 55~56° とな
る。

δ-Hepta (mp 139~140°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 Ag NO ₃ (cc)	Cl(%)
3.389	7.329	76.68
C ₆ H ₅ Cl ₇ 76.34		

ε-Hepta (mp 55~56°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 Ag NO ₃ (cc)	Cl(%)
3.107	6.726	76.76
C ₆ H ₅ Cl ₇ 76.34		

γ-Penta の塩素化 (2)

γ-Penta 3g に予め塩素を飽和した四塩化炭素 15cc
を加え日光直射下で約20分間反応さす。減圧で四塩化
炭素を回収後殘留物に少量の酒精を加えて氷冷すると
結晶が析出する。mp 115~130° 収量 1.40g (理論収
量の38.5%) 之を更に酒精で再結すると mp 139~140°
となる。又濾液から酒精を回収して得た油狀物を減圧
蒸溜すると bp 152~154°/5mm の液体 1.53 g を得た。
(理論収量の40%)

β-Hexachlorocyclohexene (C₆H₄Cl₆) の單離

δ-Hepta (mp 139~140°) 1g をアセトン 150cc に
溶解し液温を 30° に保ち攪拌し乍ら Kolthoff 緩衝液
(pH=8.6) 180cc を約 5 分間に加える。加え終つた後
更に 20 分間攪拌して反應せしめた後 2n-HCl を加えて
反應を中止する。反應液は直に蒸気蒸溜を行うとア
セトンが溜出するに従い液は次第に白濁し終に結晶が
析出するので蒸溜を中止する。殘液を冷却し析出した
結晶を臙別する。mp 126~127° 収量 0.63g (理論収
量の71%)

β-Hexa (mp 126~127°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 Ag NO ₃ (cc)	Cl(%)
3.473	7.243	73.96
C ₆ H ₄ Cl ₆ 73.86		

β-Hexa の接觸還元

β-Hexa (mp 126~127°) 0.1g を酒精 30cc に溶解し
之に PtO₂ 0.05g を加えて接觸還元を行う。40分を要し
て水素60ccを吸収した。(理論量 7 mol H₂: 50cc) 触
媒を臙別後濾液を 100 cc メス フラスコに移し、水で
100cc に稀釈しこの 25cc を取り n/20 NaOH でフェ
ノールフタレンを指示薬として滴定した。

滴定値: 10.0cc 理論値(6mol): 10.4cc

β-Hexa の轉位

β-Hexa (mp 126~127°) 1g に予め塩素を飽和した

四塩化炭素 5cc を加え日光直射下で10分間反應さす。
減圧で四塩化炭素を回収後殘留物に少量の酒精を加え
て冷却すると結晶が析出する。mp 96~98° 収量 0.46g
(理論収量の 46%) 之を酒精で再結すると mp 100~
101° となる。

γ-Hexa (mp 100~101°) の Cl 定量

試料(mg)	n/100 Ag NO ₃ (cc)	Cl(%)
2.977	6.029	73.95
C ₆ H ₄ Cl ₆ 73.86		

γ-Hexa の接觸還元

γ-Hexa (mp 100~101°) 0.115g を酒精 30cc に溶解
し之に PtO₂ 0.05g を加えて接觸還元を行う。40分を
要して水素69ccを吸収した。(理論量 7 mol H₂: 69cc)
触媒を臙別後濾液を 50cc メス フラスコに移し水で 50cc
に稀釈しこの 10cc をとり、n/20 NaOH でフェノール
フタレンを指示薬として滴定した。

滴定値: 9.3cc 理論値(6 mol): 9.5cc

γ-Hepta の接觸還元

γ-Hepta (mp 85~83°) 0.1 g を酒精 30cc に溶解し
之に PtO₂ 0.05g を加えて接觸還元を行う。25分を要し
て水素 53cc を吸収した。(理論量 7 mol H₂: 53cc)
触媒を臙別後濾液を 50cc メス フラスコに移し水で 50cc
に稀釈しこの 10cc を取り n/20 NaOH で滴定した。
滴定値: 8.3cc 理論値(7 mol): 8.6cc

ε-Hepta の接觸還元

ε-Hepta (mp 55~56°) 0.05g を酒精 20cc に溶解し
之に PtO₂ 0.03 g を加えて接觸還元を行う。35分を要
して水素 26cc を吸収した。(理論量 7 mol H₂: 26cc)
触媒を臙別後濾液を 50cc メス フラスコに移し水で 50cc
に稀釈し、この 20cc を取り n/20 NaOH で滴定した。
滴定値: 8.6cc 理論値(7mol): 8.6cc

総 括

1) BHC 各異性体及び近縁化合物の脱塩酸反應を
前報に引き続き更に詳細に研究し、アルカリに依る脱
塩酸反應は trans 脱離である事を証明した。

2) Pentachlorocyclohexene の二重結合に対する塩
素の附加は主として trans 附加が起るが反應条件或は
その化学構造に依り cis 附加も起る事が判明した。

3) 之等の反應に依り BHC の γ 及び δ 異性体並に
近縁化合物の構造を証明した。

4) 構造と還元反應及び脱塩酸反應との間に明確な
規則性が存在する事が判明し、この事から逆にその反
應機作を考察した。

本研究を行うに當つて武居教授の御指導と御鞭撻を
賜つた事を厚く感謝する。又双極子能率の測定その他
種々御指導して戴いた東京大学理学部森野米三教授に
厚く感謝する。猶此の研究費の一部は文部省科学研究
費に依つたものであり、併記して謝意を表する。

文 献

- (1) 第IV報; 防虫科学 14, 10 (1949)
- (2) Dickinson, R. G., Bilicke, C. : J. Am. Chem. Soc. 50, 764 (1928)
- (3) Hassel, O., Tarland, T. : Tids. Kjemr. Berg. Met. 2, 6 (1942)
- (4) Slade, R. E. : Chem. and Ind. 40, 314 (1945)
- (5) Kauer, K. C. et al : Ind. Eng. Chem. 39, 1335 (1947)
- (6) Daasch, L. W., Smith, D. C. : Anal. Chem. 19, 779 (1947)
- (7) Bijvoet, T. M. : Rev. Trav. Chim. 67, 777 (1948)
Vloten, van, G. W. et al : Nature, 162, 771 (1948)
Bommel, van A. T. et al : Proceedings 53, (1950)
- (8) Bastiansen, O., Ellefsen, O., Hassel, O. : Research 2, 248 (1949)
——— : Acta. Chem. Scand. 3, 918 (1949)
- (9) Linden, T. van der : Ber. 45, 231 (1912)
——— : Rec des Trav. Chim. des Pays-Bas. 57, 217 (1938)
- (10) Cristol, S. J. : J. Am. Chem. Soc. 71, 1894 (1949)
——— : J. Am. Chem. Soc. 69, 338 (1947)
- (11) 大岩, 山田等 : 防虫科学 14, 42 (1949)
——— : 同誌 15, 32 (1950)
——— : 同誌 15, 86 (1950)
- (12) Hüchel et al : Ann. 543, 191 (1940)
- (13) Hammett, L. P. : "Physical Organic Chemistry" P. 181
- (14) Hetland, E. : Acta. chem. Scand. 2, 678 (1948)
- (15) Ramsey, L. L., Patterson, W. L. : J. Assoc. Offic. Agr. chem. 29, 337 (1946)
- (16) 森野, 宮川 : 未発表

Résumé

On the previous paper,⁽¹⁾ we studied on the alkaline dehydrochlorination by the polarographic method and isolated the γ - and δ -pentachlorocyclohexene by the elimination of one mol of hydrogen chloride from γ - and δ -BHC. Moreover, the hexachlorocyclohexene could be isolated from the α -heptachlorocyclohexane. On this paper, we studied on the alkaline dehydrochlorination of the BHC isomers and their related compounds in more detail, and could determine the structures of these compounds, and found that there existed the regularities between the structures and the reduction, or the dehydrochlorination.

The reactions of δ -BHC series.

When the δ -Penta was chlorinated in the carbon tetrachloride under the sun light, the small

amount of α -Hepta and the large amount of γ -Hepta were obtained, and when the time of reaction was prolonged, the γ -Hepta, β -p-Octa and o-Octa were obtained. The α -Hepta was easily chlorinated to the β -p-Octa and the γ -Hepta was chlorinated to the o-Octa. By these experiments, we could find that the small amount of α -Hepta and the large amount of γ -Hepta were produced by the chlorination of δ -Penta, and the α -Hepta was mainly changed to the β -p-Octa and γ -Hepta was changed to the o-Octa by the further chlorination.

On the previous paper, we isolated the α -Hexa from the dehydrochlorination of the α -Hepta. By the chlorination of α -Hexa, the o-Octa was obtained in good yields. The o-Octa was also obtained by the chlorination of o-dichlorobenzene and moreover, o-Octa and β -p-Octa were obtained by the chlorination of β -BHC. By these experiments, the structures of o- and β -p-Octa were shown by the formula of (II) and (III) respectively. Consequently, the structure of α -Hexa must be (VIII) and the structure of α -Hepta (VI), if it was assumed that the penta- and hexachlorocyclohexene had a nearly planar structure. The structure of δ -Penta must be (V), because the α -Hepta was produced by the addition of two chlorine atoms to the double bond of δ -Penta. When the δ -Penta (V) was chlorinated, two isomers of Hepta must be produced, that is, the one was produced by the addition of chlorine atoms like Cl_{1e} and Cl_{2p} , and the other, like Cl_{1p} and Cl_{2p} , (see Fig. 1) As above mentioned, the α - and γ -Hepta were obtained by the chlorination of δ -penta and the structure of α -Hepta was (VI) and so, the structure of γ -Hepta must be (VII). It was reasonable that the o-Octa (II) and β -p-Octa (III) were produced by the chlorination of γ -Hepta (VII) and the α -Hepta (VI). The structure of δ -BHC could be considered to be that the hydrogen chloride was bonded to the double bond of δ -Penta (V). The hydrogen of hydrogen chloride was bonded to C_2 but there were two cases for the position of chlorine bonded to C_1 , such as Cl_{1e} and Cl_{1p} . In the case of the former, the structure of δ -BHC became to be the same structure of the β -BHC and so, the structure of δ -BHC must be (IV) in the

later case. Thus, the reaction of δ -BHC and its related compounds were shown reasonably by the equation of (B) in Fig. 2.

Discussion.

The alkaline dehydrochlorination was the important reaction of organic chemistry and many investigators have studied on this subject. For example, Hückel studied on the dehydrochlorination of 1-menthyl chloride and its related compounds, and reported that by the trans elimination of hydrogen chloride of 1-menthyl chloride, only the Δ^2 -menthene was produced but the Δ^3 -menthene was not. Cristol reported that among the BHC isomers, only the β -isomer was stable but the other isomers were unstable in the alkaline medium, because the β -isomer had not the hydrogen atoms trans to adjacent chlorine atoms but the other isomers must have at least one pair of hydrogen atoms adjacent and trans to chlorine atoms. On the both of these papers, it was reported that the trans elimination was more easily occurred than the cis elimination at the dehydrochlorination, but there was no experimental evidence of the trans elimination.

When we examined the above reactions of δ -BHC series shown in Fig. 2 from the standpoint of the trans elimination, we could find the interesting and important facts, that is, when the δ -Penta and α -Hexa were produced by the dehydrochlorination of δ -BHC and α -Hepta, the Cl_{1p} of C_1 and the hydrogen of C_2 trans to Cl_{1p} were eliminated in the both cases. Consequently, the trans elimination was proved clearly by the reactions of δ -BHC series. As later mentioned, the trans elimination was also occurred in the reactions of γ -BHC series.

There were many theories on the mechanism of the trans elimination. On the basis of the regularities between the structures and the dehydrochlorination which were reported later, we discussed the mechanism as follows; the chemical driving force of the alkaline dehydrochlorination was assumed to be the nucleus-seeking tendency of the OH^- , that is, the rate of the dehydrochlorination mainly depended on the facility of the approach of the OH^- to the carbon. For example, in the case of δ -BHC, the direction of the approach of the OH^- to the carbon was limited

to the perpendicular of the cyclohexane ring, because there existed the electrostatic repulsion between the OH^- and the negative end of the dipole of the carbon-chlorine bond if the OH^- approached from the side on which the chlorine was bonded. The elimination of the chlorine atom by the OH^- was the nucleophilic displacement reaction with the Walden inversion. Consequently, among the six chlorine atoms of δ -BHC, only the Cl_{1p} was eliminated and the OH^- approached to the C_1 from the opposite side of Cl_{1p} . It was not clear whether the proton elimination of C_2 was occurred at the beginning of the reaction or the elimination of Cl_{1p} was occurred by the attack of the OH^- to C_1 following the Walden inversion of C_1 . Perhaps, these reactions were occurred at the same time but we attached great importance to the nucleophilic property of the OH^- in the latter case.

It was important that the large amounts of γ -Hepta and the α -Octa were obtained, when the δ -Penta and α -Hexa were chlorinated, that is, the addition of chlorine atoms to the double bond of cyclohexene ring was mainly the trans addition but it must be take care that in the case of δ -Penta, the small amount of α -Hepta (cis addition) was obtained under the strong condition. This problem would be again discussed at the γ -BHC series.

The reactions of γ -BHC series.

The structures of the δ -BHC and its related compounds were determined by the above experiments. The structure of α -BHC would be (XI), because the α -BHC was the racemic compound and was chlorinated to the α -Octa (II). The structure of the ϵ -BHC would be (X), because the dipolemoment of ϵ -BHC was zero and was chlorinated to the β -p-Octa (III).

The structure of γ -BHC would be (XI) or (XI'), because the γ -Penta was obtained from the dehydrochlorination of γ -BHC, dipolemoment and the γ -BHC was not the racemic compound, but in this consideration, the "inversion" of cyclohexane ring was assumed to be possible.

By the chlorination of γ -Penta, produced from the dehydrochlorination of γ -BHC, the two kinds of new isomers of Hepta were obtained that is, under the mild condition, only the viscous

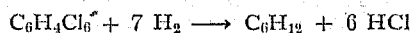
oil (bp 154-156°/5mm) was obtained but under the strong condition, the crystal, melted at 139-140° was obtained with the above oil. It was difficult to crystallize the oil but by the partition chromatography, we succeeded to crystallize the oil and the melting point of the crystal was 55-55°. The analytical values of the chlorine of the both crystals were identical with the theoretical value of $C_6H_4Cl_7$. The crystal (mp 139-140°) was called δ -heptachlorocyclohexane (δ -Hepta) and the one (mp 55-56°) ϵ -heptachlorocyclohexane (ϵ -Hepta). The chlorine atoms were considered to be added to the double bond of γ -Penta in the same manner as δ -Penta and so, ϵ -Hepta, obtained under the mild condition, was produced by the trans addition of chlorine atoms and δ -Hepta was produced by the cis addition. In this case, it was possible, unlike the δ -Penta, to increase the yield of δ -Hepta(cis addition) by the suitable experimental condition and so, it was very important that the chlorine addition to the double bond of cyclohexene was affected remarkably by the molecular structure and the experimental condition.

When the structure of γ -BHC was (XI) or (XI'), the above reactions could be shown by the equation (C) or (D) in Fig. 4 and the structures of γ -Penta, δ -Hepta and ϵ -Hepta were respectively (XII), (XIII) and (XIV), or (XII'), (XIII') and (XIV'). It was considered to produce (XII') and (XII'') from the dehydrochlorination of (XI') but (XII'') was unreasonable for the γ -Hepta must be produced by the chlorination of (XII').

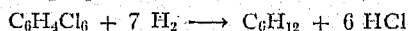
If the dipolemoment of δ -Hepta was calculated roughly, the dipolemoment of (XIII) must be about two times greater than (XII') which was nearly the same as α - and γ -Hepta (1.19D and 1.35D). The experimental value of the dipolemoment of δ -Hepta was 2.20D which was identical with the theoretical value of (XIII). Consequently, the structure of δ -Hepta was (XIII) and the structures of ϵ -Hepta, γ -Penta and γ -BHC were respectively (XIV), (XII) and (XI).

The δ -Hepta, like the α -Hepta, was very unstable in the alkaline medium and by the dehydrochlorination of δ -Hepta, the new isomer of hexachlorocyclohexene ($C_6H_4Cl_6$), melted at 126-127°, was obtained. This new isomer was called

β -hexachlorocyclohexene (β -Hexa). When this substance was reduced by PtO_2 , just 7 mols of hydrogen were absorbed and when the filtrate was titrated with $n/20$ NaOH, just 6 mols of NaOH were consumed.



When the β -Hexa, in the carbon tetrachloride saturated with chlorine, was placed under the sun light, the crystal, melted at 100-101°, was obtained. The analytical value of the chlorine of this crystal was identical with the theoretical value of $C_6H_4Cl_6$ and this substance, like α - and β -Hexa, was reduced by PtO_2 , accordingly to the following equation;



When this compound was melted with the β -Hexa, the depression of melting point was recognized and so, this compound was seemed to be the new isomer of Hexa, produced by the transition of the double bond of β -Hexa. This new isomer was called γ -Hexa. The structure of β -Hexa, produced by the dehydrochlorination of δ -Hepta, would be (XV) or (XVI) in Fig. 5 and if the γ -Hexa was produced by the transition of the double bond of β -Hexa, the structure of γ -Hexa would be, also, (XV) or (XVI). We will determine this structure in the next report. (cf. 15, 114)

Thus, the reaction of γ -BHC series were occurred in the same manner as δ -BHC series and the polarograms of these compounds were shown in Fig. 6. They were very resemble to each other. When we considered the relations between the structures of these compounds and the reduction or the dehydrochlorination, it was found that there existed the regularities between them.

The regularities between the structure and the reduction.

BHC and its related compounds could be classified by the half wave potential to four groups shown in Table 1. It was possible to consider that the compound had the more positive half wave potential, the easier that compound was reduced. The compounds belong to the first group were not electro-reducible at 0v~2.0v. When these non electro-reducible compounds were reduced chemically, the reduction curve shown in Fig. 7 was obtained. (The detail of

these experiments will be reported in the other paper.) The chemical reduction was not always the same as the electro-reduction, but the experimental facts that the γ - and ϵ -Hepta were reduced by the PtO_2 catalyzer but the α - and δ -Hepta were not, suggested that the chemical reduction was closely connected with the electro-reduction shown in the polarograms.

We tried to arrange these compounds in due to their reducibilities in Table I. In this discussion, we neglected the chlorine atoms bonded to C_3 , C_4 , C_5 , and discussed only on the chlorine atoms bonded to C_2 and C_6 neighbouring of C_1 , because the half wave potential was not changed, even if the chlorine atoms of C_3 , C_4 , C_5 were eee or epp like γ -Hepta or ϵ -Hepta, but the β -p-Octa was only an exceptional case for its symmetrical structure. The regularities between the structure and the reduction were as follows;

(1) The reducible compounds had at least one polar chlorine atom. For example, the β -BHC of which all of the chlorine atoms were equatorial, was not reduced but the δ -BHC of which one of the chlorine atom was polar, was slightly reduced.

(2) If the position of the chlorine atom bonded to the neighbouring carbon atom was changed to the polar from the equatorial, the reduction of the compound became to be easy. For example, the reduction of α -BHC was easier than the δ -BHC and also, the reduction of γ -BHC was easier than the α -BHC.

(3) If two chlorine atoms were bonded to same carbon atom, the reduction of the compound became to be easy. For example, the reduction of α -Hepta was easier than the γ -BHC. (The half wave potential of the former was more positive than the later)

The experimental facts that the above regularities were existed, suggested that the chlorine atom (Cl_{1p}) was attacked at the begining of the reduction and the rate of this reaction was the rate-determining step.

It was seemed to be due to the double bond of cyclohexene ring that the penta- and hexachlorocyclohexenes were easily reduced.

The regularities between the structure and the dehydrochlorination.

As above mentioned, the dehydrochlorination of BHC and its related compounds was proved to be the trans elimination but the stabilities of these compounds were different in the alkaline medium and the partial dehydrochlorination product was obtained from the one compound but not obtained from the other. We tried to arrange these compounds in due to the stabilities in the alkaline medium in Table II. The regularities between the structure and the dehydrochlorination were as follows;

(I) For the dehydrochlorination, there must exist the hydrogen atom trans to the adjacent chlorine atom.

(II) If the position of the chlorine atom bonded to the neighbouring carbon atom was changed to the polar from the equatorial, the dehydrochlorination became to be difficult. This was the reverse relation to the above reduction and as above mentioned, it was seemed that the Cl_{2p} of the adjacent carbon atom (C_2) prevented the OH^- to approach to the carbon atom (C_1).

(III) If two chlorine atoms were bonded to the same carbon atom, the dehydrochlorination became to be easy. This was because the Cl_{1p} became to be mobile by the repulsion of Cl_{1e} .

The partial dehydrochlorination product was produced only in the case that it was more stable than the original compound in the alkaline medium. Among the BHC isomers, the pentachlorocyclohexene was produced from the γ - and δ -BHC and not from the α - and ϵ -BHC. If the Penta were produced from all of the BHC isomers, the structures of them would be shown in Fig. 7. The stabilities of BHC isomers were $\beta > \epsilon > \gamma > \alpha > \delta$ in the alkaline medium and so, it was considered that the partial dehydrochlorination products were not produced from the α - and ϵ -BHC, because the Penta from α - and ϵ -BHC were unstable in the alkaline medium, that is, the structures that the three chlorine atoms existed in the same side of the cyclohexene ring were unstable in the alkaline medium. It was due to the same reason that the hexachlorocyclohexenes were produced from the α - and δ -Hepta but not from the γ -Hepta.